

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類6 B32B 15/08	A1	(11) 国際公開番号 WO97/35717 (43) 国際公開日 1997年10月2日 (02.10.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00967 (22) 国際出願日 1997年3月24日 (24.03.97) (30) 優先権データ 特願平8/95829 1996年3月27日 (27.03.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 駒井正雄 (KOMAI, Masao) [JP/JP] 谷口 歩 (TANIGUCHI, Ayumu) [JP/JP] 志水慶一 (SHIMIZU, Keiichi) [JP/JP] 田辺純一 (TANABE, Jun-ichi) [JP/JP] 国繁文男 (KUNISHIGE, Fumio) [JP/JP] 〒744 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 太田明男 (OHTA, Akio) 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COATED ALUMINUM ALLOY SHEET, AND METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCTION THEREOF (54) 発明の名称 熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板、その製造方法及び製造装置 (57) Abstract A thermoplastic resin coated aluminum alloy sheet has excellent processing adhesion and high adhesion after retort processing such that laminated thermoplastic resin layers do not peel off even when the alloy sheet is subjected to severe processing such as stretching after deep drawing and furthermore, ironing. A production method and a production apparatus for the alloy sheet are also described. A treatment by an alkaline solution and a treatment by an acidic solution are sequentially applied to bring the surface of an aluminum alloy sheet into a specific surface state and then electrolytic chromic acid treatment is carried out by a known method so as to laminate a thermoplastic resin to an aluminum alloy sheet having a two-layered film which comprises metallic chromium as the lower layer and a chromium hydrate as the upper layer and has a specific surface condition. As a result, a thermoplastic resin coated aluminum alloy sheet having excellent processing adhesion capable of withstanding molding and processing can be obtained. <div style="text-align: right; font-family: cursive;">GB 2326374</div>		

(57) 要約

本発明は、深絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すような厳しい加工を施しても、積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた加工密着性を有し、かつレトルト処理後の密着性にも優れた熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板およびその製造法と製造装置を提供することを目的とする。

このため本発明は、アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理を順次施し、アルミニウム合金板の表面を特定の表面状態とした後、公知の方法で電解クロム酸処理を施し、下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物からなる特定の表面状態を有する2層皮膜を形成させたアルミニウム合金板に熱可塑性樹脂を積層する。この結果、厳しい成形加工にもたえる優れた加工密着性を有する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を提供できる。

情報としての用途のみ

P C Tに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にP C T加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RS	セルビア
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BB	バハマ	GE	グルジア	MC	モナコ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	ST	セント・ヘレナ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TH	タイ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	ココス（キリング）	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボワール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板、その製造方法及び製造装置

5 技術分野

本発明は、主に缶用素材への適用を目的とした熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法および製造装置に関する。より詳細には、アルミニウム合金板の少なくとも片面を、熱可塑性樹脂で被覆したアルミニウム合金板に関し、加工性、加工密着性、耐食性、耐衝撃加工性に優れ、かつ保香性にも優れ、缶蓋や絞り缶などの一般的な缶用素材としてだけでなく、絞りしごき缶、絞り加工後、ストレッチ加工を施した缶、絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施した缶など厳しい加工性、加工密着性およびレトルト処理後の密着性等が要求される缶用に適した熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板およびその製造方法と製造装置に関する。

15

背景技術

熱可塑性樹脂、例えばポリエステル樹脂を積層したアルミニウム合金板はすでに缶蓋用などに用いられている。しかし、積層された熱可塑性樹脂層とアルミニウム合金板との密着性が不十分であると、成形加工中に熱可塑性樹脂層が剥離したり、密着性が不十分な箇所より腐食が進行することがある。この密着性はアルミニウム合金板の成形加工性、積層される熱可塑性樹脂層の特性にも影響されるが、アルミニウム合金板の表面状態にも大きく影響される。そこでアルミニウム合金板と熱可塑性樹脂層あるいは塗膜との密着性を向上させるため、従来から以下のような表面処理がアルミニウム合金板に施されている。

- 25 (1) アルミニウム合金板にリン酸系またはクロム酸系の化成処理を施す方法。
- (2) 熱硬化性樹脂系のプライマーを熱可塑性樹脂フィルムの片面あるいはアルミニウム合金板に塗布する方法。
- (3) アルミニウム合金板をクロム酸を含む溶液を用い、表面に径2000オングストローム以上、深さ5 μ m以下の微細孔の孔占有面積率が5～60%の陽極

酸化皮膜を形成させる方法（特開平 3-44496 号公報）。

（4）アルミニウム合金板を洗浄後、大気中で 250～650℃の温度範囲で 2 時間以上加熱し、20 オングストローム以上の酸化皮膜を形成させる方法（特開平 6-272015 号公報）。

- 5 （5）アルミニウム合金板を洗浄後、アルカリ溶液中で交番波形で電解処理し、膜厚 500～5000 オングストロームの枝分かれしたマイクロポアーを有する酸化皮膜を形成する方法（特開平 6-267638 号公報）。

しかし、前記（1）のリン酸系またはクロム酸系の化成処理方法は、処理液に主としてリン酸塩、クロム酸塩、フッ素化合物等を用い、形成される化成処理皮
10 膜は塗料密着性の向上に効果があり、一般的に用いられているが、本発明の目的とするより厳しい成形加工を施すと、塗膜あるいは積層された熱可塑性樹脂層は剥離し、好ましくない。また、前記（2）の接着プライマーを塗布する方法は、プライマー塗布によるコストアップだけでなく、塗布焼き付け工程が別に必要で
15 ある。前記（3）のクロム酸溶液を用い特定の微細孔を有する陽極酸化皮膜を形成させる方法は、陽極酸化皮膜の形成に長時間を要し、生産性の点から好ましくないだけでなく、厳しい加工を施した時、積層された熱可塑性樹脂層が剥離することがあり、好ましくない。前記（4）の大気中で長時間加熱し、酸化皮膜を形成する
20 方法は、前記（3）の方法と同様に厳しい成形加工を施すと積層された熱可塑性樹脂層が剥離し、その上、酸化皮膜の形成に長時間を要し、生産性の面からも好ましくない。また、前記（5）のアルカリ溶液中で交番電流を用い電解し、500～5000 オングストロームの酸化皮膜を形成する方法は、短時間の電解で連続的に表面処理することが可能であり、積層された樹脂フィルムの加工密着性に効果があるとはいえ、樹脂フィルムを積層後、絞り加工を施し、ついで
25 ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すような厳しい成形加工を施すと、積層された樹脂フィルムが剥離し、加工密着性が十分といい難い。

このように従来の表面処理方法を用いて表面処理されたアルミニウム合金板上に熱可塑性樹脂を積層しても、絞り加工後、ストレッチ加工され、さらにしごき加工が施されるような厳しい成形加工を施すと、いずれも積層された熱可塑性樹脂

脂層が剥離し、本発明の目的とする厳しい成形加工後の密着性が要求される用途に適用することはできない。

本発明が解決しようとする技術的課題は、深絞り加工し、ついでストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施しても、積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない、従来の表面処理を施したアルミニウム合金板に比較し優れた加工密着性を有し、かつレトルト処理後も優れた密着性を有する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板、および低コストで高速生産可能なその製造方法と製造装置を提供することにある。

10

発明の開示

本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板は、電解クロム酸処理を施し比表面積を増加させ、比表面積増加率が7～45%になるようにしたアルミニウム合金板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層したことを特徴とする。

好ましくは、アルミニウム合金板にアルカリ溶液処理、酸溶液処理を施し、その合金板の表面状態を比表面積増加率が3～30%であるようにし、ついで電解クロム酸処理を施し、その合金板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層したことを特徴とする。このような熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板は、アルカリ溶液処理、酸溶液処理後のアルミニウム合金板の表面に微細孔が形成されており、その微細孔の直径が50～3000nm、最大深さが1000nm以下であり、微細孔の占有面積率が10～95%であることが望ましい。さらに、微細孔が、平均直径：200～900nm、深さ：直径の1/2よりも浅く、アルミニウム合金表面から板厚方向に形成されていることが望ましい。

また、熱可塑性樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂、ブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル樹脂、あるいはこれらのブレンド又は多層化した複合樹脂であることが好ましい。

さらに、被覆する熱可塑性樹脂は上層および下層がポリエステル樹脂であり、中間層がポリエステル樹脂にビスフェノールAポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂であるか、又はビスフェノールAポリカーボネート樹脂とした多層

樹脂も好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法は、帯状のアルミニウム合金板を、アルカリ水溶液で連続的に処理し、水洗後、酸水溶液で処理し、水洗後、電解クロム酸処理を施し、水洗、乾燥後、ひきつづき熱可塑性樹脂を積層することを特徴とする。そして、アルカリ溶液が、主成分としてアルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩およびホウ酸塩の中から選ばれた1種または2種以上を10～200g/l含んだ水溶液であり、酸溶液が、主として、硫酸、塩酸、硝酸およびリン酸の中から選ばれた1種または2種以上を10～300g/l含んだ水溶液であることが望ましく、アルカリ溶液による処理がアルカリ溶液への浸漬処理あるいはアルカリ溶液のスプレー処理であり、酸溶液による処理が酸溶液への浸漬処理あるいは酸溶液のスプレー処理であることが望ましい。電解クロム酸処理に関しては、無水クロム酸を主成分とし、少量の硫酸、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、アルカリ金属、アンモニウムの硫酸塩、フッ化物、ホウフッ化物、ケイフッ化物の中から選ばれた1種または2種以上を添加した溶液が望ましい。

本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造装置は、アルカリ溶液処理槽、水洗槽、酸溶液処理槽、水洗槽、電解クロム酸処理槽、水洗槽、乾燥装置および熱可塑性樹脂積層設備を順次直列に配設したことを特徴とする。

20 発明を実施するための最良の形態

アルミニウム合金板に、水酸化ナトリウムなどを主成分としたアルカリ溶液処理、硫酸などを主成分にした酸溶液処理を順次施し、アルミニウム合金板の表面を特定の表面状態とし、ついで電解クロム酸処理を施し、下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物からなる皮膜を形成させ、水洗、乾燥後、積層される熱可塑性樹脂の融点以上の温度に加熱し、熱可塑性樹脂を公知のフィルム積層法あるいは熔融樹脂押し出し積層法により積層することにより、深絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すような厳しい加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた加工密着性を有し、さらに100～130℃という高温の水蒸気で処理（レトルト処理）を施しても積層された熱可塑性樹

脂層が剥離しない優れたレトルト処理後の密着性も有する熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を得られる。

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明において用いられるアルミニウム合金板は本発明の目的とする深絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工を施すような厳しい成形加工ができるアルミニウム合金板であれば特に限定することはないが、コスト、加工性の点から缶用に多用されている板厚0.20～0.35mmの3000系および5000系のアルミニウム合金板が好ましい。本発明で用いられるアルミニウム合金板はその両面に熱可塑性樹脂を積層後、成形加工されるので、絞りしごき缶（Drawn & Ironed Can、D I 缶）用に用いられるアルミニウム合金板のように表面の固体潤滑性まで考慮する必要はなく、表面の電解エッチング性、表面処理性、積層される熱可塑性樹脂との加工密着性等を考慮し選択すればよい。

ついで、熱可塑性樹脂が積層される基板となるアルミニウム合金板の表面状態について説明する。本発明において用いられるアルミニウム合金板の表面状態はアルカリ溶液処理、酸溶液処理によりアルミニウム合金板の表面を特定の表面状態にした後、電解クロム酸処理を施すことによって、はじめて本発明の特徴である最表層の比表面積増加率が7～45%である表面を有するアルミニウム合金板を得ることができ、厳しい成形加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層が剥離せず、かつレトルト処理にも耐える、優れた密着性を有するアルミニウム合金板が得られる。さらに、アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理だけでも、上記の範囲内の比表面積増加率を有する表面にすることも可能であり、本発明の目的とする、厳しい成形加工でも積層された熱可塑性樹脂層が剥離しない優れた加工密着性を有するアルミニウム合金板を得ることができるが、レトルト処理後の密着性が劣り、コーヒー飲料、茶系飲料など、充填後レトルト処理される缶用に用いることはむずかしい。

その理由はよくわからないが、アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理で形成された微細孔の存在による表面積の増加がアンカー効果の増大を引き起こし、ついで電解クロム酸処理により形成される2層皮膜の下層である金属クロムの粒状析出による表面積の増加、最表層のクロム水和酸化物の存在が、積層される熱

可塑性樹脂層の加工密着性およびレトルト処理後の密着性に効果的に寄与していると考えられる。

アルカリ溶液による処理、ついで酸溶液による処理によって形成されるアルミニウム合金板の表面状態および電解クロム酸処理後の最表層の表面状態は、例えば後記する原子間力顕微鏡による測定で特定することができる。具体的には、電解クロム酸処理を施したアルミニウム合金板の表面上の任意の5点を測定し、比表面積増加率が7～45%、より好ましくは10～40%であれば、本発明の目的とする厳しい成形加工が施されても、積層された熱可塑性樹脂被覆層が全く剥離しない優れた加工密着性を有するアルミニウム合金板を得ることができる。特に、電解クロム酸処理に先立ってアルカリ水溶液による処理、ついで酸水溶液による処理を施した場合には、酸水溶液による処理後にアルミニウム合金板の表面上の任意の5点を測定し、比表面積増加率が3～30%、より好ましくは4～20%であれば、本発明の目的とする厳しい成形加工が施されても積層された熱可塑性樹脂被覆層が全く剥離しない優れた加工密着性を有するアルミニウム合金板を得ることができる。さらに、形成される微細孔の直径が50～3000nm、最大深さが1000nm以下であり、微細孔の占有面積率が10～95%であることが好ましく、微細孔の直径が50～1200nm、最大深さが600nm以下であり、微細孔の占有面積率が20～90%であることがより好ましい。また、微細孔の平均直径は200～900nmであることが好ましい。

この積層された熱可塑性樹脂層とアルミニウム合金板の表面との加工密着性には、ミクロ的にみたアルミニウム合金板の表面状態が非常に重要であり、従来一般的に行われている機械的方法による粗面化、電解エッチングによる粗面化された表面も、積層される熱可塑性樹脂層との加工密着性に効果があるが、本発明の目的とする厳しい成形加工を施すと積層した熱可塑性樹脂層は剥離する。この原因はよくわからないが、これらの処理では、深い凹部や直径の1/2を越える深さを有する孔が形成し、熱溶融した熱可塑性樹脂がアルミニウム合金板表面の粗さの谷となる部分に十分入らず、アンカー効果が十分でないためと考えられる。すなわち、主として孔の深さが直径の1/2よりも浅い微細孔をアルミニウム合金表面から板厚方向に形成させることが重要であり、微細孔の底まで十分に熱可

塑性樹脂層が入り込み、十分なアンカー効果が得られるために、厳しい成形加工後も熱可塑性樹脂層とアルミニウム合金板が優れた密着性を示すと考えられる。すなわち、熱可塑性樹脂によって被覆されるアルミニウム合金板の表面状態は、一定の表面積を持ったものが熱可塑性樹脂層との優れた密着性を確保するために必要なのである。ここでいう表面積とは、従来概念である触針試験法で測定した表面粗さなどの概念と異なり、極微小なナノメートルオーダーの凹凸が形成された表面状態の表面積、いわゆる表面活性度なる概念に近似している。

本発明において、アルミニウム合金板の比表面積増加率とは、凹凸の全くない
と仮定した場合の測定サンプルの面積（投影面積）を基準にして、その後、本発
明のサンプルを測定したもの（実面積）との比（比表面積）を求め、その増加分
を百分率で表したものである。実際の測定に際しては、サンプルの表面をディジ
タル・インストルメント（Digital Instruments）社製の原子間力顕微鏡「ナノ
スコープ IIIa」で、サンプル表面の5 μm角の領域を1ライン当り512画素
数で測定した。測定視野を変えて5ヶ所を測定し、その平均値を実表面積（分子）
Aとし、サンプル表面が完全に平坦とした時の測定対象投影面積（分母＝基準）
Bに対する比の増加分を百分率で求め、比表面積増加率C% = $(A/B - 1) \times 100$ と定義した。

本発明において、このような方法で測定した電解クロム酸処理されたアルミニ
ウム合金板の比表面積増加率が7～45%の範囲にすることが、積層される熱可
塑性樹脂層との加工密着性の向上のために著しい効果があり、厳しい成形加工に
もたえる優れた加工密着性を得るのに必要であることはすでに記したが、電解ク
ロム酸処理後の比表面積増加率が5%程度でも、厳しい成形加工後の積層された
熱可塑性樹脂層の密着性は確保されるが、レトルト処理後の密着性が十分でなく、
剥離することがある。レトルト処理後の密着性を確保するため、この比表面積増
加率を7%以上に確保することが必要である。また、電解クロム酸処理により比
表面積増加率を45%より大きくすることは、積層された熱可塑性樹脂層の加工
密着性およびレトルト処理後の密着性の観点より好ましいが、そのためにはアル
カリ溶液による処理および酸溶液による処理によって、電解クロム酸処理される
前のアルミニウム合金板の比表面積増加率を30%より大きくする必要がある、

このような表面状態を得るには最大深さが1000nmを越えるような最大深さの大きい微細孔を多く形成させることが必要となる。このような表面状態を有するアルミニウム合金板に電解クロム酸処理を施しても、凹部が十分電解クロム酸処理皮膜で被覆されず、実質的にレトルト処理後の密着性の改良に寄与しない。

- 5 すなわち、電解クロム酸処理が施される前に、アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理によりアルミニウム合金板の表面を直径が50～3000nm、最大深さが1000nm以下で、微細孔の占有面積率が10～95%である表面状態とし、かつ比表面積増加率が3～30%の表面状態とし、ついで施される電解クロム酸処理により金属クロムを析出させることによって、比表面積増加率が7～
- 10 45%のアルミニウム合金板を得ることができる。ところで、微細孔の直径、深さおよび占有面積率の間には関係があり、直径が大きくなれば深さも増す傾向がある。また、孔を多く形成させた場合、すなわち占有面積率を大きくすると直径および深さが増す傾向がある。なお、実際の測定に際しては、サンプル表面に基準となるしるしを5ヶ所つけた後、先に示した比表面積増加率に加えて、最大深
- 15 さを原子間力顕微鏡により求めた。最大深さと直径の間には相関があるため、視野内の最大直径の微細孔を垂直方向に切断する縦断面をとり、その深さを測定し、最大深さとした。本測定に先立って、予備測定として直径が大きい方から3個の孔を選び、その深さを比較したところ、最も孔の直径が大きいものが深さも最も大きく、最大深さを求める妥当な測定方法と考えられた。さらに、微細孔の直径
- 20 および占有面積率に関しては、サンプル表面につけたしるしを基準として、原子間力顕微鏡で測定した視野と同一視野の二次電子線像を、走査型電子顕微鏡により撮影した後、その二次電子線像を入力画像として、東芝製の画像解析装置「TOSPIX-U」で、微細孔の直径、厳密に言えば孔が真円でないため円相当直径、平均直径および微細孔の占有面積率を求めた。

- 25 なお、電解クロム酸処理による比表面積増加率は3～15%程度であるが、比表面積増加率をさらに大にするには、粒状金属クロムの析出を増加させることが必要であるが、あまりにも過剰な粒状金属クロムの増加は外観の低下をきたし、好ましくない。

アルカリ溶液による処理、酸溶液による処理によって形成されるアルミニウム

合金板の表面状態は、上記の特定範囲が好ましいことは記したが、形成される微細孔の直径が50 nm未満、および微細孔の占有面積率が10%未満では、アンカー効果が少なく、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が不十分で、厳しい成形加工で剥離する。また、微細孔の直径が3000 nmより大きく、最大深さが1000 nmより大きく、微細孔の占有面積率が95%より大きい場合は、ミクロ的にみても表面が粗面化されすぎ、形成された凹部に溶解した熱可塑性樹脂が十分入り込まないため、十分なアンカー効果が得られず、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するおそれがあり好ましくない。

10 つぎに、アルミニウム合金板を上記の表面状態にする処理方法について説明する。まず、アルカリ溶液による処理の目的はアルミニウム合金板の表面に存在する油分および酸化皮膜を溶解除去することにある。時には表面全体が多少エッチングされることもある。このアルカリ溶液による処理には、主成分としてアルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩およびホウ酸塩の中から選ばれた1種または2種以上を含んだ水溶液が用いられる。界面活性剤のこのアルカリ溶液への添加は、アルカリ溶液による表面の濡れ性、脱脂性を改良するので好ましい。用いる上記のアルカリ化合物の濃度は10
15 ～200 g/lの範囲が好ましく、30～100 g/lの範囲がより好ましい。またアルカリ溶液の温度は30～80℃が好ましく、45～60℃の範囲がより好ましい。

20 処理方法としてはアルミニウム合金板をこのアルカリ溶液中に浸漬するか、あるいはこのアルカリ溶液をアルミニウム合金板にスプレーする方法を用い、かつその処理時間は1～30秒という短時間で十分であり、3～15秒程度がより好ましい。アルミニウム合金板をこのアルカリ溶液中で直流電解または交流電解する方法も考えられるが、電解設備を必要とし、経済的な面からも好ましくないだけでなく、局部的に穿孔が進行することがあり、本発明の表面状態を有するアル
25 ミニウム合金板を得る方法として適していない。用いるアルカリ化合物の濃度が10 g/l未満あるいはアルカリ溶液の温度が30℃未満であると、アルミニウム合金板の表面に存在する油分および酸化皮膜を十分溶解除去するのに長時間を要し、本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の連続生産性を阻害するの

- で好ましくない。また、アルカリ化合物の濃度が200 g/lを越えると、連続処理する時、持ち出される量の増加となるだけでなく、アルミニウム合金板の溶解量が大となり、これも経済的に好ましくない。また、水洗で表面に残存するアルカリ化合物が十分除去されず、ついで施される酸処理に悪影響をおよぼすので
- 5 好ましくない。アルカリ溶液の温度が80℃を越えると、アルミニウム合金板の表面に存在する酸化皮膜は容易に除去されるが、局部的にエッチングされることがあり、本発明で必要とする表面状態を有するアルミニウム合金板を得ることがむずかしく、さらにアルミニウム合金板の溶解量も増加し経済的にも好ましくない。
- 10 ついで、水洗後、施される酸溶液による処理について説明する。酸溶液による処理の目的は、アルカリ処理によってアルミニウム合金板の表面に残存するスマットを除去すると同時に、本発明の特徴の一つであるアルミニウム合金板の表面を均一なエッチングにより、比表面積増加率が3～30%となるように表面積を増加させることにあり、特に直径50～3000 nm、最大深さ1000 nm以下
- 15 下の微細孔を有し、この微細孔の占有面積率が10～95%の表面状態にすることにあり、酸溶液による処理には主成分として硫酸、硝酸、塩酸、リン酸等の無機酸の中から選ばれた1種または2種以上を含む水溶液が用いられる。その濃度は10～300 g/lの範囲が好ましく、30～150 g/lの範囲がより好ましい。また、酸溶液の温度は5～60℃の範囲が好ましく、15～40℃の範囲
- 20 がより好ましい。処理方法としてはアルカリ溶液による処理が施されたアルミニウム合金板をこの酸溶液に浸漬するか、あるいはこの酸溶液を該アルミニウム合金板にスプレーする方法を用い、かつその処理も1～30秒という短時間で十分であり、3～15秒程度がより好ましい。この酸溶液を用い、直流電解または交流電解でアルミニウム合金板表面をエッチングする方法もあるが、電解による方
- 25 法では、表面が局部的にエッチングされ、本発明で必要とする表面状態は得られないだけでなく、電解設備を必要とし、経済的にも好ましくない。酸濃度が10 g/l未満あるいは酸溶液の温度が5℃未満であると、本発明で必要とする表面状態を得るのに長時間を要し、本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム板の連続生産性を阻害するので好ましくない。また、酸濃度が300 g/lを越えると、

本発明において必要とする表面状態を形成するのに特に支障はないが、連続処理時に持ち出される量が増加し、経済的に好ましくない。さらに酸溶液の温度が高温になるにしたがい、加熱による経済的な損失が大になるだけでなく、設備に対する腐食性も増大するので好ましくない。

- 5 ついで、酸溶液で処理されたアルミニウム合金板は、水洗後、電解クロム酸処理される。電解クロム酸処理には鋼板の電解クロム酸処理に用いられる公知の無水クロム酸を主成分とし、助剤として少量の硫酸、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、アルカリ金属およびアンモニウムの硫酸塩、フッ化物、ホウフッ化物、ケイフッ化物などを単独または併用添加した溶液が用いられる。
- 10 。一般に、フッ素系化合物の助剤の方が硫酸系の助剤より、アルミニウム合金板上に粒状金属クロムが析出しやすく、電解クロム酸処理後の比表面積増加率を大にする傾向があり、好ましい。主成分である無水クロム酸の濃度は20～100 g/l程度が好ましく、助剤の量はその種類により若干異なるが、無水クロム酸濃度の0.5～25重量%程度、より好ましくは2～20重量%程度が好ましい。
- 15 電解クロム酸処理には上記組成の処理液を用い、通常、処理液温度が30～60℃、陰極電流密度が10～100 A/dm²の条件で行われる。陰極電流密度は50 A/dm²以上とした方が粒状金属クロムの析出による比表面積増加率が大きくなりやすく好ましい。

- このような条件で電解クロム酸処理を施し、形成される電解クロム酸処理皮膜
- 20 は、下層の金属クロム量が1～50 mg/m²が好ましく、2～10 mg/m²がより好ましい。また、上層のクロム水和酸化物の量はクロムとして1～25 mg/m²が好ましく、2～10 mg/m²がより好ましい。金属クロム量が1 mg/m²未満では比表面積増加率も僅かであり、電解クロム酸処理の効果もほとんどなく、50 mg/m²を越えると外観が濃灰色を呈し、外観を重要視する用途に適用することはむずかしくなる。また、上層のクロム水和酸化物の量がクロムとして1 mg/m²未満では、たとえ金属クロム量が上記の範囲であっても、積層された熱可塑性樹脂層のレトルト処理後の密着性が改良されず、電解クロム酸処理の効果はない。また、クロム水和酸化物の量が、クロムとして25 mg/m²を越えると、付着量が多いために場所によりクロム水和酸化物が不均一にな
- 25

るとともに、表面の凹凸も激しく、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するだけでなく、外観も暗褐色を呈し好ましくない。

本発明において、アルミニウム合金板に積層される熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂の1種あるいは2種以上の共重合樹脂、2種以上の樹脂をブレンドした複合樹脂があげられる。これらの熱可塑性樹脂は、耐熱性、耐食性、加工性、接着性などそれぞれ異なる特徴を有するが、その目的とする用途に応じ選択されるべきである。特に、絞り加工後、ストレッチ加工を施し、さらにしごき加工が施される缶のような厳しい加工性が要求される用途には、ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンテレフタレート単位を主体とした共重合ポリエステル樹脂、ブチレンテレフタレート単位を主体としたポリエステル樹脂およびこれらの樹脂をブレンドした複合樹脂を用いることが好ましく、二軸配向したこれらのポリエステル樹脂フィルムを用いることがより好ましい。さらに、耐衝撃加工性が要求される場合には、上記のポリエステル樹脂にビスフェノールAポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂、あるいは上記のポリエステル樹脂を上層、下層とし、上記のポリエステル樹脂にビスフェノールAポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂あるいはビスフェノールAポリカーボネート樹脂を中間層とした多層樹脂が好ましい。

また、これらの熱可塑性樹脂のアルミニウム合金板への密着性が十分でない場合、あるいは熱可塑性樹脂層単独では十分な耐食性を確保できない場合には、熱硬化性接着剤、例えばフェノールーエポキシ系接着剤をアルミニウム合金板表面に塗布した後、熱可塑性樹脂を積層するか、あるいは用いる熱可塑性樹脂フィルムの接着面に予め塗布するなどの方法が必要である。しかし、この接着剤を用いる方法はコストアップにもなり、また用いる接着剤中の有機溶剤による環境汚染に対する対策も必要となり、やむを得ない場合を除き適用すべきでない。

つぎに積層される熱可塑性樹脂層の厚さも、要求される特性を考慮し決定すべきであるが、一般に、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。厚さが $5 \mu\text{m}$ 未満の熱可塑性樹脂層の形成はフィルム積層法、溶

融樹脂押し出し積層法いずれの方法でも、作業性が著しく低下するとともに、ピンホールが発生しやすく、十分な加工耐食性が得られない。一方、 $50\mu\text{m}$ を越えると熱可塑性樹脂層の形成は、一般的に用いられている塗料と比較し、経済的でない。また、これらの熱可塑性樹脂には必要に応じ、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、滑剤、腐食防止剤などのような添加剤を加えても支障をきたすことはない。

ついで、熱可塑性樹脂の積層方法について説明する。熱可塑性樹脂の積層は上記の熱可塑性樹脂を溶融押し出しし、アルミニウム合金板に積層する方法、上記の熱可塑性樹脂フィルムを熱溶融により積層する方法いずれの公知の方法も適用できる。また、両者を併用することも可能である。溶融押し出し積層法は積層速度を高速化することがむずかしいが、アルミニウム合金板に熱可塑性樹脂を積層し、連続的に深絞りする缶の製造工程における前工程としては製缶速度とも適合し、かつ樹脂ペレットの溶融押し出しで積層できるので、コスト面にも利点がある方法である。熱可塑性樹脂フィルムを熱溶融で積層する方法は樹脂ペレットを溶融押し出し成形したフィルムを用いるので、アルミニウム合金板に連続的に高速で積層することができ、かつ積層される熱可塑性樹脂層の厚さも均一であり、高速大量生産に適した方法である。

さらに、本発明の製造方法で得られる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板においては、アルミニウム合金板表面と積層される熱可塑性樹脂層との間に、エポキシ・フェノール系等の熱硬化性樹脂からなる接着剤を介在させることも可能であるが、この接着剤の介在はコストアップともなり、より厳しい腐食性を有する内容物が充填される缶内面用として、より優れた耐食性が要求される場合にのみ適用されることが好ましい。この接着剤を適用する場合、接着剤をアルミニウム合金板に塗布した後、熱可塑性樹脂を上記の方法で積層しても、熱可塑性樹脂フィルムのアルミニウム合金板と接する面に塗布したフィルムを積層してもよい。

つぎに、製造設備の構成について説明する。アルカリ溶液処理槽、水洗槽、酸溶液処理槽、水洗槽、乾燥装置および熱可塑性樹脂積層設備を順次直列に配設した構成にした場合には、ライン入り側のペイオフリール設備とライン出側のアルミニウム合金板を巻き取るテンションリール設備が、一設備ずつで良いという経

- 済的な面がある。さらに、アルカリ水溶液および酸水溶液による処理後、熱可塑性樹脂層を被覆するまでの待ち時間が極端に長くなると、アルミニウム合金板の表面の酸化や雰囲気中からの汚れ物質（コンタミ）による汚染が問題になるが、上記設備を直列に配置したことにより、アルカリ水溶液および酸水溶液による処理後、熱可塑性樹脂層を被覆するまでの待ち時間が無くなり、熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の特性が安定する。

以下、本発明について、実施例と比較例により具体的に説明する。

（実施例）

実施例 1 ～ 8 および比較例 1 ～ 4

- 10 本発明の実施例 1 ～ 8 および比較例 1 ～ 4 として、板厚 0. 2 6 mm のアルミニウム合金板（J I S 3 0 0 4 相当）を表 1 に示す条件でアルカリ溶液による処理、水洗、酸溶液による処理、水洗後、表 2 に示す条件で電解クロム酸処理を順次施した後、水洗、乾燥した。電解クロム酸処理前のアルミニウム合金板の表面状態、すなわち微細孔の最大直径、最小直径、平均直径、最大深さ、孔占有面積
- 15 率および比表面積増加率を、原子間力顕微鏡および画像解析装置で、任意の 5 点を選び測定した。同様に、電解クロム酸処理後のアルミニウム合金板の表面状態、すなわち、比表面積増加率を求めた。この表面処理されたアルミニウム合金板を 2 4 0 ℃ に加熱し、その両面にポリエチレンテレフタレート 8 5 モル％、ポリエチレンイソフタレート 1 2 モル％からなる二軸延伸した共重合ポリエステル樹脂
- 20 フィルム（缶内面となる面：厚さ 2 5 μ m、缶外面となる面：厚さ 1 5 μ m）を同時に積層し、直ちに水中に浸漬、急冷した。

- 乾燥後、その両面にパラフィン系ワックスを約 5 0 m g / m ² 塗布し、以下に示す成形加工を施した。まず、直径 1 6 0 mm のブランクに打ち抜き後、缶径が 1 0 0 mm の絞り缶とした。ついで再絞り加工により、缶径 8 0 mm の再絞り缶
- 25 とした。この再絞り缶を複合加工により、ストレッチ加工と同時にしごき加工を行い、缶径 6 6 mm の絞りしごき缶とした。この複合加工において、缶の上端部となる再絞り加工部としごき加工部間の間隔は 2 0 mm、再絞りダイスの肩アールは板厚の 1. 5 倍、再絞りダイスとポンチのクリアランスは板厚の 1. 0 倍、しごき加工部のクリアランスは元板厚の 5 0 % となる条件で行った。ついで、公

知の方法で缶上端をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した。得られた缶体の缶壁の破断率、缶外面の状態、缶内面の金属露出、アルミニウム合金板と積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性およびレトルト処理後の熱可塑性樹脂層の密着性を以下に示す基準で評価した。その評価結果を表3に示した。なお、缶内面の金属露出は、エナメルレーター値（ERV）測定法により求めた。すなわち、得られた缶体に3%食塩水を入れ、ステンレス棒を陰極として浸漬する。さらに缶体を陽極として、両極間に約6.3Vの電圧を印加する。この時、熱可塑性樹脂層の下アルミニウム合金板が少しでも露出していると、両極間に電流が流れる。その電流値をERV値とし、缶内面の金属露出を評価した。

10 A) 缶壁の破断率

◎：0%、○：10%未満、△：10%以上、30%未満、×：30%以上

B) 缶内面の金属露出（エナメルレーター値〔ERV：mA〕で評価）

◎：0以上0.05mA未満、○：0.05以上0.5mA未満、

△：0.5以上5.0mA未満、×：5mA以上

15 C) 積層された樹脂層の加工密着性（ネックイン加工後の剥離程度で評価）

◎：まったく剥離なし、○：わずかに剥離するが、実用上問題なし、

△：かなり剥離、×：缶上部全体が剥離。

D) レトルト処理後の積層された樹脂層の密着性

得られた缶体をレトルト釜中に温度130℃、圧力1.6kg/cm²で30分放置後、取り出し、樹脂層の剥離状態を評価した。

20

◎：まったく剥離なし、○：わずかに剥離するが実用上問題なし、

△：かなり剥離、×：缶上部全体が剥離。

なお、実施例1～8および比較例1～4の詳細な処理条件および結果は表1～3に記載したとおりである。実施例1～3はアルカリ水溶液（NaOH）と酸水溶液（H₂SO₄）での処理を同じにし、電解クロム酸処理前のアルミニウム合金板の表面状態を同一にしたものに、異なる電解クロム酸処理を施した。金属クロムおよびクロム水和酸化物の量が少ない実施例1から、実施例2、3と金属クロムおよびクロム水和酸化物の量は多くなっており、比表面積の増加率が増えるとともにレトルト処理後の積層された樹脂層の密着性が向上した。実施例4はアル

25

カリ水溶液と酸水溶液での処理量および電解クロム酸処理量を少なくしたものであり、微細孔の形成量が少なく、比表面積増加率もクロム酸処理前後で低い値であり、缶体の特性は実用レベルの下限であった。実施例5～8はアルカリ水溶液および酸水溶液で種々の処理を行い、さらに種々の電解クロム酸処理を施したものであり、全ての実施例において、電解クロム酸処理により比表面積増加率が増えたとともに、レトルト処理後の積層された樹脂層の密着性が向上した。

比較例1は、酸水溶液での処理を省略したものであり、アルカリ水溶液で処理後、密着性の悪いスマットが表面に綿状に残存しており、電解クロム酸処理前の表面の凹凸は激しいが、微細孔は認められなかった。なお、電解クロム酸処理後においてはスマットの一部分がクロム酸処理液中に溶解除去されるものの、スマットが残存する表面へのクロムの電着が正常に行われないために、形成した金属クロム、クロム水和酸化物は不均一であり、密着性および表面状態は悪く、缶体の特性は不十分であった。比較例2は、アルカリ水溶液での処理を省略したものであり、溶解速度の速いアルカリ水溶液での処理により表面の油分および酸化皮膜を除去していないために、微細孔が形成し難く、場所により孔の形成量の差が大きく、均一性に劣る表面に電解クロム酸処理を施したために、積層された樹脂層がネックイン加工後に剥離しており、加工密着性が劣っていた。比較例3はアルカリ水溶液および酸水溶液での処理後に電解クロム酸処理を省略したものであり、積層された樹脂層の加工密着性は十分であったものの、レトルト処理後の密着性が十分でなかった。実施例4は金属クロムを 60 mg/m^2 、クロム水和酸化物を 30 mg/m^2 と量を多くしたものであり、金属クロムの付着量が多いために外観が濃灰色を呈し、外観を重要視する用途に適用することはむずかしい。さらに、クロム水和酸化物の付着量が多いために、場所によりクロム水和酸化物が不均一になるとともに、クロム酸処理により表面の凹凸がさらに激しくなっており、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するだけでなく、外観も暗褐色を呈し好ましくなかった。

実施例9～16および比較例5～8として、板厚0.26mmのアルミニウム合金板（JIS5052相当）を表1に示す条件でアルカリ溶液による処理、水洗、酸溶液による処理、水洗後、表2に示す条件で電解クロム酸処理を施し、水

洗、乾燥した。実施例 1 と同様に微細孔の状態を測定した。この表面処理された、アルミニウム合金板を 235℃に加熱し、実施例 9～15 および比較例 5～8 については、缶内面となる面に上層がポリエチレンテレフタレート 88 モル%、ポリエチレンイソフタレート 12 モル%からなる厚さ 15 μm の共重合ポリエステル樹脂、下層がポリエチレンテレフタレート 94 モル%、ポリエチレンイソフタレート 6 モル%からなる共重合ポリエステル樹脂 45 重量%にポリブチレンテレフタレート 55 重量%をブレンドしたポリエステル樹脂からなる二層の二軸延伸ポリエステルフィルム（厚さ：10 μm ）を積層した。実施例 16 については、缶内面となる面の上層および下層を、ポリエチレンテレフタレート 88 モル%、ポリエチレンイソフタレート 12 モル%からなる二軸延伸した共重合ポリエステル樹脂フィルムとし、中間層としてポリエチレンテレフタレート 94 モル%、ポリエチレンイソフタレート 6 モル%からなる共重合ポリエステル樹脂 45 重量%に、ビスフェノール A ポリカーボネート樹脂 55 重量%をブレンドしたポリエステル樹脂をはさんだ三層構造のフィルム（上層、中間層、下層の厚さ：各々 10 μm ）を積層した。缶外面となる面には、実施例 9～16 および比較例 5～8 の全てにおいて、実施例 1 と同じ二軸延伸フィルムを同時に積層し、直ちに水中に浸漬、急冷した。乾燥後、実施例 1 などと同じ条件で成形加工し、同様な基準で評価した。その評価結果を表 4 に示した。

なお、実施例 9～16 および比較例 5～8 の、詳細な処理条件および結果は表 1, 2, 4 に記載したとおりである。実施例 9～11 はアルカリ水溶液（NaOH）と酸水溶液（H₂SO₄）での処理を同じにし、電解クロム酸処理前のアルミニウム合金板の表面状態を同一にしたものに異なる電解クロム酸処理を施した。金属クロムおよびクロム水和酸化物の量が少ない実施例 9 から、実施例 10、11 と金属クロムおよびクロム水和酸化物の量は多くなっており、比表面積の増加率が増えるとともにレトルト処理後の積層された樹脂層の密着性が向上した。但し、実施例 11 は金属クロムおよびクロム水和酸化物の付着量が多く、表面の凹凸が激しくなるとともに、均一性は実施例 10 よりやや低下しており、積層した樹脂層の加工密着性は実施例 10 よりもやや低下した。実施例 12 はアルカリ水溶液と酸水溶液での処理量および電解クロム酸処理量を少なくしたものであり、

微細孔の形成量が少なく、比表面積増加率もクロム酸処理前後で低い値であり、缶体の特性は実用レベルの下限であった。実施例 13～16 はアルカリ水溶液および酸水溶液中で種々の処理を行い、さらに種々の電解クロム酸処理を施したものであり、全ての実施例において、電解クロム酸処理により比表面積増加率が増
5 えるとともに、レトルト処理後の積層された樹脂層の密着性が向上した。

比較例 1 は、酸水溶液での処理を省略したものであり、アルカリ水溶液で処理後、密着性の悪いスマットが表面に綿状に残存しており、電解クロム酸処理前の表面の凹凸は激しいが、微細孔は認められなかった。なお、電解クロム酸処理後においてはスマットの一部分がクロム酸処理液中に溶解除去されるものの、スマット
10 トが残存する表面へのクロムの電着が正常に行われないため、形成した金属クロム、クロム水和酸化物は不均一であり、密着性および表面状態は悪く、缶体の特性は不十分であった。比較例 2 は、アルカリ水溶液での処理を省略したものであり、溶解速度の速いアルカリ水溶液での処理により表面の油分および酸化皮膜を除去していないために、微細孔が形成し難く、場所により孔の形成量の差が大き
15 く、均一性に劣る表面に電解クロム酸処理を施したために、積層された樹脂層がネックイン加工後に剥離しており、加工密着性が劣っていた。比較例 3 はアルカリ水溶液および酸水溶液での処理後に電解クロム酸処理を省略したものであり、積層された樹脂層の加工密着性は十分であったものの、レトルト処理後の密着性が十分でなかった。実施例 4 は金属クロムおよびクロム水和酸化物の量を多くし
20 たものであり、金属クロムの付着量が多いために外観が濃灰色を呈し、外観を重要視する用途に適用することはむずかしい。さらに、クロム水和酸化物の付着量が多いために、場所によりクロム水和酸化物が不均一になるとともに、クロム酸処理により表面の凹凸が激しくなり過ぎており、積層された熱可塑性樹脂層の加工密着性が低下するだけでなく、外観も暗褐色を呈し好ましくなかった。

表 1

実施例 1 ～ 16 および比較例 1 ～ 8 のアルカリ処理および酸処理条件

	アルカリ溶液による処理条件			酸水溶液による処理条件		
	濃 度 (g/l)	温 度 (℃)	処理時間 (秒)	濃 度 (g/l)	温 度 (℃)	処理時間 (秒)
実施例 1. 9	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 2. 10	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 3. 11	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
実施例 4. 12	KOH 150	45	5	HNO ₃ 50	30	3
実施例 5. 13	Na ₂ SiO ₃ 60	45	20	HCl 50	45	20
実施例 6. 14	NaOH 50	60	15	H ₂ SO ₄ 15	15	15
実施例 7. 15	NaOH 50	60	15	H ₂ SO ₄ 70	15	15
実施例 8. 16	Na ₂ CO ₃ 100	80	3	HCl 20	25	10
比較例 1. 5	NaOH 50	50	20	酸溶液による処理省略		
比較例 2. 6	アルカリ溶液による処理省略			H ₂ SO ₄ 15	15	30
比較例 3. 7	NaOH 70	60	10	H ₂ SO ₄ 70	25	10
比較例 4. 8	NaOH 100	60	10	H ₂ SO ₄ 100	35	10

表 2

実施例 1 ～ 16 および比較例 1 ～ 8 の電解クロム酸処理条件

	Cr 酸 濃度 (g/l)	助剤濃度 (g/l)	温度 (℃)	電流 密度 (A/dm ²)	Cr ⁰ (mg/m ²)	Cr ^{ox} (mg/m ²)
実施例 1. 9	20	NaF 1.0	45	10	3	3
実施例 2. 10	60	HBF ₄ 1.0	55	70	15	10
実施例 3. 11	100	NH ₄ F 8.0	58	30	45	20
実施例 4. 12	100	NaF 0.5	30	10	2	1
実施例 5. 13	100	KF 4.0 +H ₂ SO ₄ 1.5	55	50	50	25
実施例 6. 14	20	NaF 5.0	40	20	10	12
実施例 7. 15	20	HF 1.0	40	10	5	18
実施例 8. 16	100	H ₂ SO ₄ 4.0	40	100	15	15
比較例 1. 5	30	NaF 1.5	40	30	10	10
比較例 2. 6	30	NaF 1.5	30	20	2	1
比較例 3. 7	電解クロム酸処理省略					
比較例 4. 8	80	NaF 4.0	45	70	60	30

(注) Cr⁰: 金属クロム、Cr^{ox}: クロム水和酸化物中のクロム

表 3

実施例 1 ～ 8 および比較例 1 ～ 4 の表面状態および特性

	形成された微細孔の状態			C r 酸処理 比表面積 増加率 %		缶体の特性			
	最大直径 (最小直径) n m	最大深さ (平均直径) n m	孔占有 面積率 %			A	B	C	D
				前	後				
実施例 1	1200 (75)	500 (575)	80	18	23	◎	◎	◎	○
実施例 2	1200 (75)	500 (575)	80	18	32	◎	◎	◎	◎
実施例 3	1200 (75)	500 (575)	80	18	39	◎	◎	◎	◎
実施例 4	500 (50)	200 (280)	10	3	7	○	○	○	○
実施例 5	3000 (150)	950 (900)	90	29	45	○	○	○	◎
実施例 6	900 (75)	350 (430)	42	12.5	31	◎	◎	◎	◎
実施例 7	1300 (100)	600 (600)	80	19.5	37	◎	◎	◎	◎
実施例 8	1500 (100)	700 (625)	30	9.8	30	○	◎	○	◎
比較例 1	— (—)	1200 (—)	—	32	48	×	×	×	×
比較例 2	450 (50)	150 (300)	7.5	2.8	5	○	○	△	○
比較例 3	1200 (75)	500(575)	80	18	18	◎	◎	◎	△
比較例 4	1700 (125)	800(690)	88	28	48	○	◎	△	○

表 4

実施例 9 ～ 16 および比較例 5 ～ 8 の表面状態および特性

	形成された微細孔の状態			C r 酸処理 比表面積 増加率 %		缶体の特性			
	最大直径 (最小直径) n m	最大深さ (平均直径) n m	孔占有 面積率 %			A	B	C	D
				前	後				
実施例 9	1250 (100)	600 (600)	85	20	25	◎	◎	◎	○
実施例 10	1250 (100)	600 (600)	85	20	34	◎	◎	◎	◎
実施例 11	1250 (100)	600 (600)	85	20	41	◎	◎	○	◎
実施例 12	550 (75)	250 (290)	12	5	8	○	○	○	○
実施例 13	3000 (150)	1000 (900)	95	30	45	○	○	○	◎
実施例 14	1500 (100)	600 (625)	45	13.5	32	◎	◎	◎	◎
実施例 15	1650 (125)	610 (660)	82	22	39	◎	◎	◎	◎
実施例 16	1750 (125)	750 (690)	33	9.9	31	○	◎	○	◎
比較例 5	— (—)	1300 (—)	—	35.5	49	×	×	×	×
比較例 6	450 (50)	150 (300)	7.5	2.8	6	○	○	△	○
比較例 7	1250 (100)	600 (600)	85	20	20	◎	◎	◎	△
比較例 8	1900 (125)	900 (720)	90	29	49	○	○	△	○

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム板の製造方法は、環境汚染防止、高速生産性、コスト削減の観点から優れた方法であり、得られる熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板は、厳しい成形加工を施しても積層された熱可塑性樹脂層は剥離することもなく、その上レトルト処理を施しても剥離しない優れた加工密着性、耐食性を有しており、工業的な価値は極めて大きい。

5

請 求 の 範 囲

1. 電解クロム酸処理を施し比表面積を増加させ、比表面積増加率が7～45%になるようにしたアルミニウム合金板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層した熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
5
2. アルミニウム合金板をアルカリ溶液処理し、続いて酸溶液処理し、その合金板の表面状態を、比表面積増加率が3～30%であるようにし、ついで電解クロム酸処理を施し、その合金板の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂を積層した熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
- 10 3. 前記酸溶液処理後のアルミニウム合金板の表面に微細孔が形成されており、その微細孔の、直径が50～3000nm、最大深さが1000nm以下であり、微細孔の占有面積率が10～95%である請求項2記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
4. 前記微細孔が、平均直径：200～900nmであり、深さ：直径の1／
15 2よりも浅く、アルミニウム合金表面から板厚方向に形成されていることを特徴とする請求項3の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。
5. 請求項2～4いずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する方法であって、前記アルカリ溶液が、主成分として、アルカリ金属またはアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩およびホウ酸塩
20 の中から選ばれた1種または2種以上を10～200g／l含んだ水溶液であり、前記酸溶液が、主成分として、硫酸、塩酸、硝酸およびリン酸の中から選ばれた1種または2種以上を10～300g／l含んだ水溶液であることを特徴とする熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法。
6. 請求項2～4いずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造
25 する方法であって、
前記アルカリ溶液による処理が、アルカリ溶液への浸漬処理又はアルカリ溶液のスプレー処理であり、酸溶液による処理が、酸溶液への浸漬処理又は酸溶液のスプレー処理であることを特徴とする熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法。

7. 請求項1～4いずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する方法であって、

無水クロム酸を主成分とし、これに少量の硫酸、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、アルカリ金属、アンモニウムの硫酸塩、フッ化物、ホウフッ化物、ケイフッ化物の中から選ばれた1種または2種以上を添加した溶液を用いて、アルミニウム合金板に電解クロム酸処理を施すことを特徴とする熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法。

8. 請求項1～4いずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する方法であって、前記熱可塑性樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステル樹脂、ブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル樹脂、あるいはこれらのブレンド又は多層化した複合樹脂である熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造方法。

9. 請求項1～4いずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板において、前記被覆樹脂が、上層及び下層がポリエステル樹脂であり、中間層が、ポリエステル樹脂にビスフェノールAポリカーボネート樹脂をブレンドした複合樹脂であるか、又はビスフェノールAポリカーボネート樹脂とした多層樹脂である熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板。

10. 請求項1～4いずれか記載の熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する装置であって、アルカリ溶液処理槽、水洗槽、酸溶液処理槽、水洗槽、電解クロム酸処理槽、水洗槽、乾燥装置及び熱可塑性樹脂積層設備を、順次直列に配設した熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の製造装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 57-182428, A (Toyo Kohan Co., Ltd.), November 10, 1982 (10. 11. 82) (Family: none)	1 - 10
A	JP, 3-33506, B (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), May 17, 1991 (17. 05. 91) (Family: none)	1 - 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 30, 1997 (30. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 8, 1997 (08. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B 32 B 15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B 32 B 15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 57-182428, A (東洋鋼板株式会社) 10. 11月. 1982 (10. 11. 82)、(ファミリーなし)	1-10
A	J P, 3-33506, B (東洋製罐株式会社) 17. 5月. 1991 (17. 0 5. 91)、(ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 97

国際調査報告の発送日

08.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鴨野 研一

印

4 F

7148

電話番号 03-3581-1101 内線 3431

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)